

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 842 417

(21) N° d'enregistrement national :

02 09246

(51) Int Cl⁷ : A 61 K 7/027, A 61 K 7/043, 7/032

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.07.02.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.01.04 Bulletin 04/04.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : SIMON JEAN CHRISTOPHE, GIRIER DUFOURNIER FRANCK et LEMANN PATRICIA.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

(54) COMPOSITION COSMETIQUE.

(57) La présente invention concerne une composition cosmétique comportant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique propre à créer un fond coloré goniochromatique et des particules réfléchissantes propres à créer, lorsque la composition est appliquée pour former une couche sur un support et éclairée, des points de surbrillance visibles à l'œil nu.

FR 2 842 417 - A1



La présente invention se rapporte au maquillage de la peau, par exemple celle du visage ou du corps, des lèvres ou des phanères tels que les cils, les sourcils, les ongles et les cheveux.

Les compositions de maquillage, telles que par exemple les poudres libres, les fonds de teint, les vernis à ongles, les mascaras, les fards à joues, les fards à paupières, les rouges à lèvres, les gloss en pot ou les gloss liquides sont généralement constituées d'un milieu physiologiquement acceptable et de différents agents de coloration.

Depuis longtemps, les consommateurs recherchent des compositions qui permettent de remodeler le visage, en particulier de mettre en valeur les pommettes et/ou de rendre les lèvres pulpeuses. Il n'existe pas à ce jour de solution efficace pour répondre à cette attente.

Il est connu qu'un effet de volume peut être produit en appliquant une teinte claire et une teinte foncée côté à côté, la teinte claire étant appliquée sur la zone que l'on souhaite mettre en valeur. L'obtention de cet effet nécessite traditionnellement l'emploi de deux compositions différentes et dépend de l'habileté de celui qui les appliquent. Cette technique est de plus difficile à mettre en œuvre pour le maquillage des lèvres.

Récemment, la faculté manifestée naturellement par les pigments goniochromatiques de changer de couleur selon l'angle d'observation et/ou d'incidence de la lumière a été mise à profit dans le domaine de la cosmétique. C'est ainsi que la demanderesse a proposé dans la demande EP-A-0 953 330 un kit de maquillage associant un premier pigment goniochromatique et un second pigment ayant l'une des couleurs du premier pigment. Cette association procure des effets colorés originaux sans toutefois modifier de manière importante la perception du volume de la partie du corps sur laquelle elle est appliquée.

Par ailleurs, la demande internationale WO 01/51015 propose des compositions qui associent à des pigments interférentiels conventionnels un pigment interférentiel à quatre couches, encore dénommé « shadow pigment », qui présente une coloration variable selon l'angle de réflexion spéculaire. Ceci se traduit au niveau du support traité par un changement de couleur entre le clair et le foncé. Ces compositions améliorent la perception du contour des différentes parties du visage ou du corps, mais elles ne créent pas un effet de volume satisfaisant.

Il existe par conséquent un besoin pour une composition cosmétique capable de

procurer une impression de volume satisfaisante.

La présente invention vise à proposer des compositions permettant d'obtenir de nouveaux effets de maquillage, et notamment des compositions de maquillage qui créent un effet optique de volume une fois appliquées sur un support tel que la peau, les lèvres ou les phanères. Ces compositions, après application par exemple sur les joues, les paupières ou les lèvres, procurent une perception du volume différente de celle du support non maquillé. Un tel effet pourra être qualifié de « tridimensionnel » et plus particulièrement de "pulping" pour les lèvres ou de "morphing" pour le visage et le corps.

L'invention a ainsi pour objet, selon l'un de ses aspects, une composition cosmétique comportant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique propre à créer un fond coloré goniochromatique et des particules réfléchissantes propres à créer, lorsque la composition est appliquée pour former une couche sur un support et éclairée, notamment par la lumière du jour, des points de surbrillance visibles à l'œil nu.

Il a pu être constaté que l'association d'un agent de coloration goniochromatique et de particules réfléchissantes telles que définies ci-dessus permettait, de manière inattendue, de créer ou de renforcer l'impression de volume.

Par « composition cosmétique », on désigne une composition telle que définie dans la Directive 93/35/CEE du Conseil du 14 juin 1993.

Par « milieu physiologiquement acceptable », on désigne un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les lèvres ou les phanères d'êtres humains.

Par « agent de coloration goniochromatique », on désigne au sens de la présente invention un agent de coloration permettant d'obtenir, lorsque la composition cosmétique est étalée sur un support, un trajet de couleur dans le plan a^*b^* de l'espace colorimétrique CIE 1976 qui correspond à une variation Dh de l'angle de teinte h d'au moins 20° lorsque l'on fait varier l'angle d'observation par rapport à la normale entre 0° et 80°, pour un angle d'incidence de la lumière de 45°.

Le trajet de couleur peut être mesuré par exemple au moyen d'un spectrogonioréflectomètre de marque INSTRUMENT SYSTEMS et de référence GON 360 GONIOMETER, après que la composition cosmétique ait été étalée à l'état fluide avec une épaisseur de 300 µm au moyen d'un étaleur automatique sur une carte de contraste de marque ERICHSEN et de référence Typ 24/5, la mesure étant effectuée sur le fond noir de

la carte.

A titre d'exemple, on a représenté à la figure 1 un trajet de couleur obtenu avec un tel spectrogonioréflectomètre pour un gloss liquide réalisé conformément à l'invention, comportant des pigments goniochromatiques SICOPEARL® commercialisés par la société 5 BASF.

Un agent de coloration goniochromatique au sens de la présente invention permet d'observer un changement de couleur, encore appelé « color flop », en fonction de l'angle d'observation, supérieur à celui que l'on peut rencontrer avec des nacres.

La figure 1 représente également pour comparaison le chemin de couleur pour 10 une nacre SUMMIT GOLD YD30D commercialisée par la société ENGELHARD.

Par « particules réfléchissantes », on désigne au sens de la présente invention des particules dont la taille, la structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leur natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente avec une intensité suffisante pour pouvoir créer à la surface 15 de la composition revendiquée, lorsque cette dernière est appliquée sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.

Les particules réfléchissantes peuvent troubler la perception visuelle de la courbure du support maquillé, en tendant à empêcher une focalisation visuelle durable, les 20 points de surbrillance étant susceptibles d'apparaître ou de disparaître de manière aléatoire lorsque le support maquillé et l'observateur sont animés.

Comme cela sera précisé plus loin, il peut s'avérer souhaitable que la brillance moyenne de la composition dépasse un certain seuil, notamment lorsque la composition est destinée à être appliquée sur les lèvres. En effet, lorsque la composition présente une 25 brillance relativement élevée, le support traité semble se détacher visuellement encore davantage de son environnement.

Par « brillance moyenne », on désigne la brillance telle qu'elle peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle, par la méthode suivante.

Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A 30 PENOPAC, on étale une couche de 50 µm d'épaisseur de la composition dont on cherche à évaluer la brillance moyenne, à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte. On procède de suite à la mesure de la brillance à 20° sur le

fond blanc à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

La brillance moyenne de la composition est avantageusement supérieure ou égale à 30, voire 50 ou mieux 70, notamment lorsque la composition est destinée à être appliquée sur les lèvres.
5

La composition peut comporter une base brillante destinée à permettre d'obtenir la brillance moyenne souhaitée.

Par « base », on désigne au sens de la présente invention la composition cosmétique sans le ou les agents de coloration goniochromatique(s) et sans les particules
10 réfléchissantes.

La composition cosmétique peut ainsi comporter, dans un exemple de mise en œuvre, une base dont la brillance moyenne est supérieure à 20, voire à 50 ou même à 70 notamment dans le cas d'une composition destinée à être appliquée sur les lèvres. La présence du ou des agents de coloration goniochromatique(s) et des particules
15 réfléchissantes dans la base brillante peut conduire à une composition cosmétique dont la brillance moyenne peut être différente ou non de la brillance moyenne de la base considérée isolément.

La formulation de la base dépendra de l'utilisation qui est faite de la composition cosmétique et de la forme sous laquelle la composition cosmétique est
20 proposée.

La formulation de la base pourra ainsi être différente selon que la composition cosmétique est destinée à former un gloss liquide ou un rouge à lèvres, par exemple. On pourra par exemple choisir une base de rouge à lèvres de brillance moyenne égale à 60 environ, une base de gloss liquide ou de fard à paupières de brillance moyenne égale à 70 environ, et une base de vernis à ongles de brillance moyenne égale à 50 environ.
25

On désigne par « gloss liquide », encore appelé rouge à lèvres liquide ou brillant à lèvres, un produit fluide destiné à être appliqué sur les lèvres et conditionné par exemple dans un récipient pourvu d'un applicateur, cet applicateur comportant un organe de préhension qui sert également de capuchon de fermeture du récipient, et un élément
30 d'application.

La composition cosmétique peut comporter, notamment dans le cas où elle est destinée à être appliquée sur les lèvres, une phase huileuse, notamment une phase huileuse

ayant un indice de réfraction compris entre 1,47 et 1,51, ce qui peut permettre d'obtenir une brillance relativement élevée.

L'emploi d'une base brillante ne constitue qu'un moyen parmi d'autres d'obtenir une composition cosmétique présentant de la brillance. On ne sort pas du cadre 5 de la présente invention lorsqu'avant ou après avoir appliqué une composition cosmétique conforme à l'invention, par exemple sur les lèvres, on applique une composition transparente brillante qui n'empêche pas d'observer l'effet goniochromatique et les points de surbrillance.

La composition peut comporter, en outre, des fibres goniochromatiques, afin de 10 produire un effet visuel supplémentaire.

Outre le ou les agents de coloration goniochromatique(s) et les particules réfléchissantes, la composition peut comporter divers autres composés, et notamment au moins un agent de coloration non goniochromatique.

Cet agent de coloration non goniochromatique peut être choisi par exemple 15 parmi les colorants, les pigments monochromes et les nacres, et peut être destiné par exemple à corriger les teintes produites par le ou les agents de coloration goniochromatiques de façon à éviter l'apparition de couleurs estimées non souhaitables. L'agent de coloration non goniochromatique peut également être présent dans la composition cosmétique pour lui conférer une couleur souhaitée dans certaines conditions 20 d'observation.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'au moins un agent de coloration goniochromatique en association avec des particules réfléchissantes pour le maquillage de la peau, des lèvres ou des phanères.

L'invention a encore pour objet l'utilisation pour le maquillage de la peau, des 25 lèvres ou des phanères d'au moins un agent de coloration goniochromatique en association avec des particules réfléchissantes distinctes de l'agent de coloration goniochromatique et choisies dans le groupe constitué par : les particules à substrat, naturel ou synthétique, enrobé au moins partiellement d'au moins une couche d'au moins un métal, les particules à substrat synthétique enrobé au moins partiellement d'au moins une couche d'au moins un 30 composé métallique et notamment d'un oxyde métallique, les particules formées d'un empilement d'au moins deux couches à indices de réfraction différents, notamment deux couches de polymères, et les particules d'oxydes métalliques.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'au moins un agent de coloration goniochromatique propre à créer un fond coloré goniochromatique et de particules réfléchissantes propres à créer sur le support des points de surbrillance visibles à l'œil nu dans une composition de maquillage destinée à créer ou à renforcer le volume d'un support tel que la peau, les lèvres ou les phanères, par exemple les ongles ou les fibres kératiniques, support sur lequel ledit agent de coloration goniochromatique et lesdites particules réfléchissantes sont appliqués de façon simultanée ou consécutive.

L'invention a également pour objet, selon un autre de ses aspects, un procédé de maquillage d'un support tel que la peau, les lèvres, les phanères, par exemple les ongles ou les fibres kératiniques, comprenant l'application simultanée ou consécutive sur le support d'au moins un agent de coloration goniochromatique propre à créer un fond coloré goniochromatique et de particules réfléchissantes propres à créer sur le support des points de surbrillance visibles à l'œil nu, et répartis de manière discrète sur le fond coloré goniochromatique.

Dans un exemple de mise en oeuvre, l'agent de coloration goniochromatique et les particules réfléchissantes sont appliqués simultanément sous la forme d'une composition telle que définie plus haut.

Dans un autre exemple de mise en oeuvre, le procédé comprend l'application sur le support d'une première composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique, puis d'une seconde composition cosmétique, différente de la première composition et comprenant au moins des particules réfléchissantes. Bien que l'ordre d'application des première et deuxième compositions indiqué ci-dessus soit préférentiel, on ne sort pas du cadre de la présente invention lorsque cet ordre est inversé, sous réserve que les particules réfléchissantes puissent créer, après application des deux compositions sur le support, des points de surbrillance visibles à l'œil nu.

L'une au moins des première et deuxième compositions peut comporter une base brillante telle que définie ci-dessus. On peut également appliquer sur les première et deuxième compositions une troisième composition, transparente et brillante.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un procédé de maquillage d'un support choisi parmi la peau, les lèvres et les phanères, comprenant

l'application simultanée ou consécutive sur le support d'au moins un agent de coloration goniochromatique et de particules réfléchissantes distinctes de l'agent de coloration goniochromatique et choisies dans le groupe constitué par : les particules à substrat, naturel ou synthétique, enrobé au moins partiellement d'au moins une couche d'au moins un métal, les particules à substrat synthétique enrobé au moins partiellement d'au moins une couche d'au moins un composé métallique et notamment d'un oxyde métallique, les particules formées d'un empilement d'au moins deux couches à indices de réfraction différents, notamment deux couches de polymères, et les particules d'oxydes métalliques.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un kit de maquillage d'un support choisi parmi la peau, les lèvres et les phanères, comportant une première et une seconde compositions cosmétiques différentes l'une de l'autre. La première composition comporte au moins des particules réfléchissantes choisies dans le groupe constitué par : les particules comportant un substrat naturel ou synthétique, enrobé au moins partiellement par une couche d'au moins un métal, les particules à substrat synthétique enrobé au moins partiellement d'au moins une couche d'un composé métallique et notamment d'un oxyde métallique, les particules formées d'un empilement d'au moins deux couches à indices de réfraction différents, notamment deux couches de polymères, et les particules d'oxydes métalliques. La seconde composition comporte, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique. Les première et seconde compositions sont conditionnées de manière séparée.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un kit de maquillage d'un support choisi parmi la peau, les lèvres et les phanères, comportant une première et une seconde compositions différentes l'une de l'autre, la première composition comportant au moins des particules réfléchissantes et la seconde composition comportant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique, les première et seconde compositions étant conditionnées de manière séparée, les particules réfléchissantes étant propres à créer, après application des deux compositions sur le support, des points de surbrillance visibles à l'œil nu.

Les caractéristiques exposées précédemment, notamment concernant la brillance moyenne, valent également pour l'une ou l'autre des première et deuxième compositions et pour la couche résultant de l'application des première et deuxième

compositions.

Exemples de particules réfléchissantes

Les particules réfléchissantes utilisées doivent être compatibles avec une utilisation en cosmétique et doivent pouvoir subsister dans le milieu physiologiquement acceptable, et notamment ne pas se dissoudre, ou en tout cas ne pas se dissoudre entièrement, dans celui-ci.

Les particules réfléchissantes peuvent être présentes dans la composition en étant dispersées de manière homogène par exemple à une teneur allant de 0,1 % à 20 % par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 15 % en poids, et mieux de 1 % à 10 % en poids, par exemple environ 2 % notamment pour une composition destinée à être appliquée sur les lèvres. La teneur en particules réfléchissantes pourra dépendre, entre autres, de la nature du support destiné à recevoir la composition cosmétique, ainsi que de la nature du milieu physiologiquement acceptable et du ou des agents de coloration goniochromatique(s) et de la nature et de la taille des particules réfléchissantes. La teneur en particules réfléchissantes sera choisie de préférence de manière à ce que les points de surbrillance soient répartis de manière discrète sur la surface colorée goniochromatique. Les particules réfléchissantes peuvent être dans une quantité suffisante pour que l'on puisse observer simultanément, lorsque la composition cosmétique est appliquée sur un support tel que les lèvres par exemple, une pluralité de points de surbrillance, par exemple plus d'une dizaine, voire plus d'une cinquantaine, ou plus encore, par exemple plus d'une centaine ou plusieurs centaines.

Les particules réfléchissantes peuvent être ou non goniochromatiques, interférentielles ou non, mais de préférence elles sont non goniochromatiques.

Leur taille est compatible avec la manifestation d'une réflexion spéculaire de la lumière visible (400-700 nm), d'intensité suffisante, compte tenu de la brillance moyenne de la composition, pour créer un point de surbrillance. Cette taille est susceptible de varier selon la nature chimique des particules, leur forme et leur pouvoir de réflexion spéculaire de la lumière visible.

Parmi les particules réfléchissantes utilisables dans l'invention, certaines peuvent présenter un écart relatif Δ , défini par la formule $\Delta = [L^*_{SCI} - L^*_{SCE}] / L^*_{SCE}$, supérieur ou égal à 0,25. Par comparaison, certaines nacres qui ne conviennent pas en tant que particules réfléchissantes présentent un coefficient Δ inférieur à 0,25. Dans la formule

ci-dessus, L^*_{SCI} désigne la clarté L^* mesurée à l'aire d'un spectrocolorimètre de marque MINOLTA et de référence CM-2002, dans un mode dit « composante spéculaire incluse », et L^*_{SCE} , la clarté L^* mesurée à l'aide du même appareil, dans un mode dit « composante spéculaire exclue ». Pour effectuer les mesures, on réalise une dispersion à 5 % en poids des particules à tester dans un vernis à ongles transparent de composition classique (essentiellement de la nitrocellulose, une résine et un plastifiant) et l'on étale à l'état fluide une couche de 300 μm d'épaisseur de la composition ainsi formée sur le fond noir d'une carte de contraste.

On utilise la fonction SCI/SCE du spectrocolorimètre avec la géométrie d/8 pour mesurer L^*_{SCI} et L^*_{SCE} .

A titre d'exemple, on a mesuré pour des particules réfléchissantes de marque REFLECKS®, commercialisées par la société ENGELHARD, comportant un substrat de verre enrobé d'oxyde de fer brun, un écart relatif Δ supérieur à 0,7 alors que pour des nacres FLAMENCO® commercialisées par la même société on a mesuré un écart relatif inférieur à 0,2.

Les particules réfléchissantes présenteront de préférence une dimension d'au moins 10 μm , par exemple comprise entre environ 20 μm et environ 50 μm .

Par « dimension », on désigne la dimension donnée par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population, dite D50. La taille des particules réfléchissantes pourra dépendre de leur état de surface. Plus celui-ci est réfléchissant, plus la dimension pourra, a priori, être faible, et inversement.

Dans un souci d'esthétique, il est préférable que, sauf lorsqu'elles brillent pour créer des points de surbrillance, les particules réfléchissantes ne soient pas perceptibles du tout ou pas aisément perceptibles à l'œil nu à la surface de la composition appliquée sur son support. Il est également souhaitable que les particules réfléchissantes ne soient pas de dimensions telles qu'elles créent une sensation d'inconfort sur le support. L'utilisation de particules de taille inférieure ou égale à 250 μm , et mieux inférieure ou égale à 150 μm , par exemple inférieure à 100 μm , est ainsi privilégiée. La taille des particules pourra également dépendre de la nature du support sur lequel la composition est destinée à être appliquée ; certaines parties du corps ou du visage pourront par exemple plus facilement que d'autres tolérer des dimensions plus grandes sans générer d'inconfort.

Les particules réfléchissantes peuvent présenter des formes variées. Ces

particules peuvent être notamment en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.

Par l'expression « en forme de plaque », on désigne des particules dont le rapport de la plus grande dimension à l'épaisseur est supérieur ou égal à 5, voire 10 ou 5 mieux 20. L'épaisseur des particules en forme de plaquettes est par exemple comprise entre environ 0,5 µm et environ 5 µm.

Les particules présentant une surface extérieure sensiblement plane conviennent tout particulièrement, car elles peuvent plus facilement donner naissance, si leur taille, leur structure et leur état de surface le permet, à une réflexion spéculaire intense.

10 On parle d'effet miroir.

Pour de telles particules notamment, c'est essentiellement la lumière renvoyée par réflexion dans une direction faisant, avec la normale à la surface réfléchissante, le même angle que celui que fait la lumière incidente avec cette normale, qui permet à ces particules d'apparaître comme des points de surbrillance, et non la lumière diffusée dans 15 les autres directions.

Il peut être souhaitable que les particules réfléchissantes soient non diffusantes et non mates.

Il peut être souhaitable également que les particules réfléchissantes n'altèrent pas de manière sensible la coloration de la composition cosmétique.

20 A cet égard, les particules réfléchissantes qui permettent une réflexion métallique de la lumière incidente conviennent tout particulièrement. C'est le cas notamment lorsque les particules réfléchissantes permettent quelque soit leur forme, une réflexion sur une couche d'un métal, par exemple de l'argent. De telles particules s'avèrent relativement neutres vis-à-vis de la couleur de la composition.

25 Des particules réfléchissantes utilisables dans l'invention, à reflet métallique ou blanc, peuvent par exemple réfléchir la lumière dans toutes les composantes du visible sans absorber de manière significative une ou plusieurs longueurs d'ondes. La réflectance spectrale de ces particules réfléchissantes peut par exemple être supérieure à 70 % dans l'intervalle 400-700 nm, et mieux d'au moins 80 %, voire 90 % ou encore 95 %.

30 La lumière réfléchie par les particules réfléchissantes peut être non iridescente, notamment dans le cas d'un reflet métallique.

Les particules réfléchissantes quelque soit leur forme, peuvent présenter une

structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.

Lorsque les particules réfléchissantes ne présentent pas de structure multicouche, elles peuvent être composées par exemple d'oxydes métalliques, par exemple des oxydes de titane ou de fer obtenus par synthèse de manière à présenter une surface sensiblement plane ayant un état de surface, par exemple non mat et non diffusant, permettant une réflexion spéculaire de la lumière suffisante pour obtenir des points de surbrillance au sein de la composition cosmétique.

Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant.

Quelque soit la forme des particules réfléchissantes, le substrat peut, lorsqu'il est synthétique, être réalisé avec une forme favorisant la formation d'une surface réfléchissante après revêtement, notamment après dépôt d'une couche de matériau réfléchissant. Le substrat peut, par exemple, présenter une surface plane et la couche de matériau réfléchissant une épaisseur sensiblement uniforme.

Le substrat peut être monomatière ou multimatériaux, plein ou creux. Le substrat peut être organique ou inorganique. Le substrat peut être naturel mais de préférence on utilise un substrat synthétique, pour la raison indiquée ci-dessus.

Le substrat peut être choisi par les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates et le mica synthétique, cette liste n'étant pas limitative.

Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un composé métallique.

La couche de métal ou de composé métallique peut enrober ou non en totalité le substrat et la couche de métal peut être au moins partiellement recouverte par une couche d'un autre matériau, par exemple un matériau transparent. Il peut être préférable que la couche de métal ou de composé métallique enrobe en totalité, directement ou indirectement, c'est-à-dire avec interposition d'au moins une couche intermédiaire, métallique ou non, le substrat.

Le métal peut être choisi par exemple parmi Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr,

Mo, Ti, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se et leurs alliages. Ag, Au, Al, Zn, Ni, Mo, Cr, Cu et leurs alliages (par exemple les bronzes et les laitons) sont des métaux préférés.

Dans le cas notamment de particules à substrat enrobé d'argent ou d'or, la couche métallique peut être présente à une teneur représentant par exemple de 0,1 à 50 %
5 du poids total des particules, voire entre 1 et 20 %.

Des particules de verre recouvertes d'une couche métallique peuvent avoir une dimension allant par exemple de 10 µm à 300 µm, et mieux de 25 µm à 150 µm. Dans le cas où ces particules sont en forme de plaquettes, l'épaisseur peut être comprise par exemple entre environ 0,1 µm et environ 25 µm, de préférence d'environ 0,5 µm à environ
10 10 µm et mieux d'environ 0,5 µm à environ 5 µm. Dans le cas où ces particules se trouvent sous forme de sphères, elles peuvent avoir une dimension allant par exemple d'environ 10 à 100 µm.

Des particules de verre recouvertes d'une couche métallique sont décrites notamment dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541,
15 JP-A-07258460 et JP-A-05017710.

Toujours à titre d'exemple de particules réfléchissantes comportant un substrat minéral enrobé d'une couche de métal, on peut citer encore les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent, encore appelées « nacres blanches ».

Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la
20 société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société.

Les particules réfléchissantes quelque soit leur forme, peuvent également être choisies parmi les particules à substrat synthétique enrobé au moins partiellement d'au moins une couche d'au moins un composé métallique, notamment un oxyde métallique, choisi par exemple parmi les oxydes de titane, notamment TiO_2 , de fer notamment Fe_2O_3 , d'étain, de chrome, le sulfate de baryum et les composés suivants : MgF_2 , CrF_3 , ZnS , $ZnSe$, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SeO_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoS_2 et
30 leurs mélanges ou alliages.

A titre d'exemple de telles particules, on peut citer par exemple les particules comportant un substrat de mica synthétique revêtu de dioxyde de titane, ou les particules

de verre enrobé soit d'oxyde de fer brun, soit d'oxyde de titane, d'oxyde d'étain ou d'un de leurs mélanges comme celles vendues sous la marque REFLECKS® par la société ENGELHARD.

On peut encore citer les particules de dimension comprise entre 80 et 100 µm,
5 comportant un substrat de mica synthétique (fluorophlogopite) revêtu de dioxyde de titane représentant 12% du poids total de la particule, vendues sous la dénomination PROMINENCE par la société NIHON KOKEN.

Les particules réfléchissantes peuvent encore être choisies parmi les particules formées d'un empilement d'au moins deux couches à indices de réfraction différents.

10 Ces couches peuvent être de nature polymérique ou métallique et notamment inclure au moins une couche polymérique.

Ainsi, les particules réfléchissantes peuvent être des particules dérivant d'un film polymérique multicouche.

De telles particules sont notamment décrites dans WO 99/36477, US 6 299 979
15 et US 6 387 498.

A titre illustratif des matériaux pouvant constituer les différentes couches de la structure multicouche, on peut citer, cette liste n'étant pas limitative: le naphthalate de polyéthylène (PEN) et ses isomères par exemple 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7- et 2,3-PEN, les téréphthalates de polyalkylene, des polyimides, des polyéthérimides, des polystyrènes atactiques, des polycarbonates, des polyméthacrylates et des polyacrylates d'alkyle, du polystyrène syndiotactique (sPS), des poly-alpha-méthylstyrène syndiotactiques, du polydichlorostyrène syndiotactique, copolymères et mélange de ses polystyrènes, des dérivés de cellulose, des polymères polyalkylènes, des polymères fluorés, des polymères chlorés, des polysulfones, des polyéthersulfones, des polyacrylonitriles, des polyamides, des résines siliconées, des résines époxy, de l'acétate de polyvinyle, des polyéthers-amides, des résines ionomériques, des élastomères et polyuréthanes. Convient également des copolymères, par exemple copolymères de PEN (par exemple, copolymères de 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7-, et/ou 2,3-acide naphtalène dicarboxylique ou ses esters avec (a) acide téréphthalique ou ses esters ; (b) l'acide isophthalique ou ses esters ; (c) acide phtalique ou ses esters ; (d) des alcanes glycols ; (e) des cycloalkanes glycols (par exemple le cyclohexane diméthanol diol) ; (f) des acides alcanes dicarboxyliques ; et/ou (g) des acides cycloalkanes dicarboxylique, des copolymères de téraphthalates de polyalkylène et des copolymères de

styrene. En outre, chaque couche individuelle peut inclure des mélanges de deux ou plusieurs polymères ou copolymères précédents.

Le choix des matériaux destinés à constituer les différentes couches de la structure multicouche est bien entendu effectué de manière à conférer l'aspect réfléchissant 5 souhaité aux particules ainsi formées.

Des particules réfléchissantes comportant un empilement d'au moins deux couches de polymères sont commercialisées par la société 3M sous la dénomination MIRROR GLITTER. Ces particules comportent des couches de 2,6-PEN et de polyméthacrylate de méthyle dans un rapport massique de 80/20. De telles particules sont 10 décrites dans le brevet US 5 825 643.

La brillance des particules réfléchissantes peut être encore due, en variante où additionnellement, à la réflexion de la lumière sur une couche d'un matériau de la particule présentant un indice de réfraction suffisant grand par rapport à celui du milieu d'où provient la lumière incidente.

15 La composition cosmétique selon l'invention peut bien entendu comporter des particules réfléchissantes de différentes natures sans que l'on sorte du cadre de la présente invention.

Exemples d'agents de coloration goniochromatiques

La composition contient un ou plusieurs agents de coloration 20 goniochromatiques pour créer, lorsque la composition est appliquée sur son support un fond coloré dont la couleur change avec l'angle d'observation et avec lequel les particules réfléchissantes contrastent. On peut utiliser un seul agent de coloration goniochromatique pour une facilité de mise en œuvre.

L'agent de coloration goniochromatique peut être présent par exemple en une 25 quantité pouvant varier, en poids par rapport au poids total de la composition, de 0,5 à 60 %, voire de 1 à 20 % ou de 2 et 15 %, et mieux de 2 à 10 % pour une composition destinée à être appliquée sur les lèvres. Dans le cas d'une telle composition, des résultats très satisfaisants ont pu être obtenus pour une teneur d'agent de coloration goniochromatique comprise entre 2 et 8 % combinée à une teneur en particules réfléchissantes comprise entre 1 et 5 %, en poids. Une composition de vernis à ongles 30 pourra contenir par exemple entre 0,1 et 5% d'agent de coloration goniochromatique; un fond de teint pourra en contenir de 10 à 15% et un rouge à lèvres pourra en contenir de 2 et

8 % en poids.

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi de manière à présenter un changement de couleur relativement important avec l'angle d'observation.

L'agent de coloration goniochromatique peut ainsi être choisi de telle sorte que 5 l'on puisse observer, pour une variation de l'angle d'observation comprise entre 0° et 80° sous un éclairage à 45°, une variation de couleur ΔE de la composition cosmétique, mesurée dans l'espace colorimétrique CIE 1976, d'au moins 2.

L'agent de coloration goniochromatique peut également être choisi de telle sorte que l'on puisse observer, pour un éclairage à 45° et une variation de l'angle 10 d'observation comprise entre 0° et 80°, une variation Dh de l'angle de teinte de la composition cosmétique, dans le plan CIE 1976, d'au moins 30° voire au moins 40° ou au moins 60°, voire encore d'au moins 100°.

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi par exemple parmi les structures multicouche interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.

Dans le cas d'une structure multicouche, celle-ci peut comporter par exemple 15 au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée par exemple à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants : MgF₂, CeF₃, ZnS, ZnSe, Si, SiO₂, Ge, Te, Fe₂O₃, Pt, V₂O₅, Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, S₂O₃, SiO, HfO₂, ZrO₂, CeO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂, Ag, Al, Au, 20 Cu, Rb, Ti, Ta, W, Zn, MoS₂, cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

La structure multicouche peut présenter ou non, par rapport à une couche centrale, une symétrie au niveau de la nature chimique des couches empilées.

Des exemples de structures multicouche interférentielles symétriques utilisables dans des compositions réalisées conformément à l'invention sont par exemple 25 les structures suivantes : Al/SiO₂/Al/SiO₂/Al, des pigments ayant cette structure étant commercialisés par la société DUPONT DE NEMOURS ; Cr/MgF₂/Al/MgF₂/Cr, des pigments ayant cette structure étant commercialisés sous la dénomination CHROMAFLAIR par la société FLEX ; MoS₂/SiO₂/Al/SiO₂/MoS₂ ; Fe₂O₃/SiO₂/Al/SiO₂/Fe₂O₃, et Fe₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃, des pigments ayant ces 30 structures étant commercialisés sous la dénomination SICOPEARL par la société BASF ; MoS₂/SiO₂/mica-oxyde/SiO₂/MoS₂ ; Fe₂O₃/SiO₂/mica-oxyde/SiO₂/Fe₂O₃ ; TiO₂/SiO₂/TiO₂ et TiO₂/Al₂O₃/TiO₂, des pigments ayant ces structures étant commercialisés sous la

dénomination XIRONA par la société MERCK (Darmstadt). On peut encore citer les pigments INFINITE COLORS de la société SHISEIDO. Selon l'épaisseur et la nature des différentes couches, on obtient différents effets. Ainsi, avec la structure $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ on passe du doré-vert au gris-rouge pour des couches de SiO_2 de 320 à 5 350 nm ; du rouge au doré pour des couches de SiO_2 de 380 à 400 nm ; du violet au vert pour des couches de SiO_2 de 410 à 420 nm ; du cuivre au rouge pour des couches de SiO_2 de 430 à 440 nm.

On peut encore utiliser des agents de coloration goniochromatiques à structure multicouche comprenant une alternance de couches polymériques par exemple du type 10 naphtalate de polyéthylène et téraphthalate de polyéthylène. De tels agents sont notamment décrits dans WO-A-96/19347 et WO-A-99/36478.

On peut citer, à titre d'exemple de pigments à structure multicouche polymérique, ceux commercialisés par la société 3M sous la dénomination COLOR GLITTER.

15 Les agents de coloration à cristaux liquides comprennent par exemple des silices ou des éthers de cellulose sur lesquels sont greffés des groupes mésomorphes.

Comme particules goniochromatiques à cristaux liquides, on peut utiliser par exemple celles vendues par la société CHENIX ainsi que celle commercialisées sous la dénomination HELICONE® HC par la société WACKER.

20 La composition peut en outre comporter des fibres goniochromatiques dispersées. De telles fibres peuvent par exemple présenter une taille comprise entre 200 μm et 700 μm , par exemple d'environ 300 μm .

En particulier, on peut utiliser des fibres interférentielles à structure multicouche. Des fibres à structure multicouche de polymères sont notamment décrites 25 dans les documents EP-A-921217, EP-A-686858 et US-A-5472798. La structure multicouche peut comporter au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée en au moins un polymère de synthèse. Les polymères présents dans les fibres peuvent avoir un indice de réfraction allant de 1,30 à 1,82 et mieux allant de 1,35 à 1,75. Les polymères préférés pour constituer les fibres sont 30 les polyesters tels que le polyéthylène téraphthalate, le polyéthylène naphtalate, le polycarbonate ; les polymères acryliques comme le polyméthacrylate de méthyle ; les polyamides.

Des fibres goniochromatiques à structure bicouche polyéthylène téréphthalate/nylon-6 sont commercialisées par la société TEIJIN sous la dénomination MORPHOTEX.

Base brillante

5 La composition peut également comprendre au moins un composé capable de lui conférer de la brillance et notamment une phase huileuse, en particulier une phase huileuse présentant un indice de réfraction compris entre 1,47 et 1,51, mieux entre 1,48 et 1,50. L'indice de réfraction est mesuré à température ambiante (25°C), à l'aide d'un réfractomètre.

10 Une telle phase huileuse peut s'avérer utile dans le cas d'un gloss liquide notamment.

Selon un exemple de mise en œuvre de l'invention, on choisit une base brillante telle que décrite dans la demande EP-A-792 637, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande.

15 La composition cosmétique peut contenir par exemple au moins une huile d'origine minérale, végétale ou synthétique, carbonée, hydrocarbonée, fluorée et/ou siliconée.

Par « huile hydrocarbonée », on entend des huiles contenant majoritairement des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène et en particulier des chaînes alkyle ou alcényle comme les alcanes ou alcènes mais aussi les huiles à chaîne alkyle ou alcényle comportant un ou des groupements alcool, éther, ester et/ou acide carboxylique.

Comme huiles utilisables, on peut ainsi citer, cette liste n'étant pas limitative, les huiles hydrocarbonées d'origine minérale ou synthétique telles les hydrocarbures linéaires ou ramifiés comme l'huile de paraffine ou ses dérivés, l'huile de vaseline, les 20 polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam® commercialisé par la société Nippon Oil Fats, le squalane d'origine synthétique ou végétale ; les huiles d'origine animale comme l'huile de vison, de tortue, le perhydrosqualène ; les huiles d'origine végétale hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces 25 dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, comme l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, de luzerne, de courge, de cassis, de 30

macadamia, de rosier muscat, de noisette, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales (maïs, blé, orge, seigle) ; des esters d'acide gras et notamment d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters de synthèse, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryl), l'isononanoate d'isononyl, le benzoate d'alcool en C₁₂ à C₁₅, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcohols, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le malate de diisostéaryl, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryl ; les esters du pentaérythritol ; les acides gras supérieurs en C₈-C₂₆ tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs en C₈-C₂₆ tels que l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; les éthers de synthèse à au moins 7 atomes de carbone, les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides à température ambiante, linéaires, éventuellement phénylés tels que les phényltriméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxy silicates liquides, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques comme les groupes alkyle, alkoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone et éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes comme les diméthicones copolyols ou les alkylméthicones copolyols ; les silicones fluorées liquides ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ; et leurs mélanges.

Une bonne dispersion des pigments et/ou des charges, dans la composition cosmétique, peut également permettre d'améliorer la brillance de la couche de composition appliquée sur son support.

Dans le cas d'un vernis à ongle, la brillance peut être obtenue en introduisant dans la composition du vernis des composés par exemple de type polyuréthane et latex.

Agents de coloration non goniochromatiques

La composition cosmétique peut incorporer un ou plusieurs agents de coloration non goniochromatiques et ne constituant pas des particules réfléchissantes, par exemple choisis parmi les colorants, notamment liposolubles ou hydrosolubles, les 5 pigments monochromes, et les nacres classiquement utilisées dans les compositions cosmétiques.

Comme colorants utilisables, on peut citer par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine, le rocou, les dérivés caroténoïdes comme 10 le lycopène, le béta-carotène, la bixinne, la capsantéine, et/ou leurs mélanges, ces colorants étant liposolubles. Des colorants hydrosolubles tels que par exemple le sulfate de cuivre, de fer, des sulfopolyesters hydrosolubles tels que ceux décrits dans la demande FR-96 154 152, les rhodamines, les colorants naturels (carotène, jus de betterave), le bleu de méthylène, le caramel peuvent également être utilisés.

15 Les colorants peuvent représenter par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 10 %.

Comme pigments susceptibles d'être utilisés, on peut citer les pigments constitués par des particules blanches ou colorées, destinés par exemple à colorer et/ou opacifier la composition. Parmi les pigments utilisables, on peut citer le noir de carbone, 20 les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium, les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, de zinc, de fer ou de chrome et le bleu ferrique.

Des nacres peuvent être présentes dans la composition à raison par exemple de 0 à 20 % du poids total de la composition, voire à un taux de l'ordre de 1 à 15 %. A titre 25 d'exemples de nacres, on peut citer le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth. Parmi les nacres disponibles sur le marché, on peut citer les nacres TIMICA et FLAMENCO commercialisées par la société ENGELHARD et les nacres TIMIRON commercialisées par MERCK.

Les agents de coloration non goniochromatiques peuvent représenter par exemple de 0,001 à 60 % du poids total de la composition, de préférence de 0,01 à 50 % et 30 mieux de 0,1 à 40%. Pour des compositions pulvérulentes, la quantité d'agents de coloration peut aller jusqu'à 85 % et même jusqu'à 98 %.

Milieu physiologiquement acceptable

Le milieu physiologiquement acceptable sera adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée la composition ainsi qu'à la forme sous laquelle la composition est destinée à être conditionnée, notamment solide ou fluide à température ambiante et 5 pression atmosphérique.

La composition selon l'invention peut comprendre un milieu cosmétique aqueux et/ou une phase grasse.

La composition peut comprendre de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles comme les alcools et notamment des monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, les polyéthylène glycols. La phase hydrophile peut, en outre, contenir des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles. L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention, ou 10 l'une des compositions de base et/ou de surface, en une teneur allant de 0 % à 90 % (notamment 0,1 % à 90 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0 % à 60 % en poids (notamment 0,1 % à 60 % en poids).

La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps 20 gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées végétales telles que les 25 triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et 30 leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-

dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphenyl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention peut en outre avantageusement comprendre un corps gras solide ou pâteux à température ambiante, comme les gommes ou les cires. Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires peuvent présenter une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cires utilisables dans une composition selon l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la crésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes pouvant être utilisées sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. La composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, physiologiquement acceptables. Ces solvants peuvent être présents en une teneur allant de 0 à 90 %, mieux de 0 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition et encore mieux de 0,1 à 30 %.

5 La présence de solvants organiques convient plus particulièrement pour le maquillage des ongles. La composition constitue alors généralement un vernis à ongles. Le solvant organique peut être présent dans la composition cosmétique à une teneur allant par exemple de 30 à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 60 % à 90 % en poids.

10 Lorsque le milieu physiologiquement acceptable de la composition contient une phase liquide, cette phase peut être notamment une phase organique liquide dans laquelle de l'eau est dispersée ou émulsionnée.

15 La composition peut présenter une phase grasse continue, pouvant contenir moins de 5% d'eau, notamment moins de 1% d'eau par rapport à son poids total et en particulier être sous forme anhydre.

Charges

La composition cosmétique peut comprendre en outre des charges.

Par « charges », on désigne des particules de toute forme insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges peuvent servir notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

A titre d'exemple de charges, on peut citer, entre autres, le talc, le mica, la silice, le kaolin, et les poudres de polyamide (Nylon[®]) (Orgasol[®] de chez Atochem).

Agents actifs cosmétiques

25 La composition cosmétique peut également contenir un ou plusieurs actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques.

30 Comme actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques, utilisables dans les compositions de l'invention, on peut citer les hydratants (polyol comme glycérine), vitamines (C, A, E, F, B, ou PP), acides gras essentiels, huiles essentielles, céramides, sphingolipides, filtres solaires liposolubles ou sous forme de nano-particules, les actifs spécifiques de traitement de la peau (agents de protection, anti-bactériens, anti-

rides...). Ces actifs peuvent être utilisés par exemple à des concentrations de 0 à 20 % et notamment de 0,001 à 15 % par rapport au poids total de la composition.

La composition cosmétique peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que par exemple les épaississants, les tensioactifs, 5 les oligo-éléments, les hydratants, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les antioxydants les filtres UV, ou leurs mélanges.

La composition cosmétique peut, de plus, comprendre, selon le type d'application envisagée, les constituants classiquement utilisés dans les domaines 10 considérés, qui sont présents en une quantité appropriée à la forme galénique souhaitée.

La composition cosmétique peut se présenter sous toute forme galénique normalement utilisée pour une application topique et notamment sous forme anhydre, sous forme d'une solution huileuse ou aqueuse, d'un gel huileux ou aqueux, d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, d'une émulsion multiple, d'une dispersion d'huile dans 15 de l'eau grâce à des vésicules situés à l'interface huile/eau.

La composition de l'invention peut être sous forme de poudre, de liquide, de solide ou de semi-solide, notamment de produit coulé en stick ou en coupelle, de bâtonnet, de pâte, ou de crème plus ou moins fluide.

La composition cosmétique peut constituer, entre autres, un rouge à lèvres, un 20 gloss liquide, une pâte de rouge à lèvres, un fard à joues, un crayon à lèvres, un fond de teint solide ou fluide, un produit anti-cernes ou de contour des yeux, un eye-liner, un mascara, un vernis à ongles, une ombre à paupières, un produit de maquillage du corps ou des cheveux ou encore un produit solaire ou de coloration de la peau.

La composition de l'invention peut être obtenue selon les procédés de 25 préparation classiquement utilisés en cosmétique.

Les exemples soumis ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Exemples

Les pourcentages ci-après sont tous exprimés en poids, par rapport au poids 30 total de la composition.

L'invention s'applique tout particulièrement aux compositions destinées à être appliquées sur les lèvres.

Pour vérifier les propriétés optiques d'une composition réalisée conformément à l'invention, on a réalisé un gloss liquide ayant la composition suivante.

Gloss liquide

Polyacryladipate-2 de bis-diglycéryle	17,5
Malate de diisostéraryl	9,5
Trimellitate de tridécyle	10
Triglycéride d'acide C18-36	19
Silice diméthyl silyle	8
Particules de verre enrobé d'argent (METASHINE®)*	2
Pigment goniochromatique (SICOPEARL®)**	5
Nacre	3
Polybutène	12
Tétraisostéarate de pentaérythrityle	13
Parfum, conservateur	qs

5 * commercialisées par la société TOYAL

** commercialisé par la société BASF

Après application, on peut constater que la composition rend les lèvres plus « pulpeuses ». La figure 2 est une photographie des lèvres maquillées. On peut remarquer sur la photographie la présence de nombreux points de surbrillance et la brillance moyenne
10 élevée de la composition.

On a également réalisé un rouge à lèvres semi-solide.

Rouge à lèvres en bâtonnet

Néopentanoate d'octyldodécyle	17,0
Triglycéride d'acide caprique/caprylique	10,2
Huile de lanoline	15,0
Lanoline acétylée	10,2
Polybutène	15,0
Particules de verre enrobé d'argent (METASHINE® REFSX)	4,0
Pigment goniochromatique (SICOPEARL®)	3,0
Cire microcristalline	2,5
Cire de polyéthylène	7,4
Phényl triméthicone	7,0
Polyisobutène hydrogéné	6,5
Parfum, conservateur, antioxydant	qs

15 Mode opératoire : On disperse la bentone dans une partie de la phase huileuse, puis on ajoute le reste de la phase grasse que l'on chauffe à 95°C. Après homogénéisation et broyage des pigments, le mélange est coulé dans des moules adéquats.

On obtient des bâtonnets de rouge à lèvres donnant après application sur ces dernières une impression de volume. La composition présente également de bonnes propriétés d'application.

L'invention n'est pas limitée à des compositions destinées à être appliquées sur les lèvres et on va donner à titre d'illustration d'autres exemples de compositions.

Vernis à ongles

On a préparé un vernis à ongles dont la composition est la suivante :

Nitrocellulose	10
Plastifiants et résine	15
Agent rhéologique	1,5
Particules de verre enrobées d'argent (METASHINE® REFSX)	5
Pigment goniochromatique (SICOPEARL®)	2
Acétate d'éthyle, acétate de butyle	qsp 100

La composition est appliquée sur les ongles. On obtient un maquillage de couleur rose présentant des points de brillance « métallique ».

Fard à Paupières

Particules de verre enrobées d'argent (METASHINE® REFSX)	5
Pigment goniochromatique (SICOPEARL®)	10
Silice	1,5
Triéthanolamine	1
Carbomer	0,5
Polyvinylpyrrolidone	1
Butylène glycol	2
Glycérine	5
Conservateurs	qs
Eau	qsp 100

La composition, une fois appliquée sur les paupières, permet d'obtenir un maquillage coloré présentant des points de brillance « métallique ».

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de mise en œuvre qui viennent d'être décrits.

On peut notamment réaliser, conformément à l'invention, une composition comportant des agents de coloration goniochromatiques de différentes natures ainsi que des particules réfléchissantes de différentes natures.

Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « comportant un » doit être comprise comme étant synonyme de « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.

5

10

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comportant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique propre à créer un fond coloré goniochromatique et des particules réfléchissantes propres à créer, lorsque la composition est appliquée pour former une couche sur un support et éclairée, des points de surbrillance visibles à l'œil nu.
- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle présente une brillance moyenne supérieure ou égale à 30.
- 10 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que sa brillance moyenne est supérieure ou égale à 50.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que sa brillance moyenne est supérieure ou égale à 70.
- 15 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent de coloration goniochromatique est choisi de telle sorte que l'on puisse observer sur la couche de composition cosmétique, pour un éclairage à 45° et une variation de l'angle d'observation comprise entre 0° et 80°, une variation Dh de l'angle de teinte de la composition cosmétique d'au moins 30°.
- 20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent de coloration goniochromatique est choisi de telle sorte que l'on puisse observer sur la couche de composition cosmétique, pour un éclairage à 45° et une variation de l'angle d'observation comprise entre 0° et 80°, une variation Dh de l'angle de teinte de la composition cosmétique d'au moins 60°.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes présentent une réflectance spectrale dans le spectre visible d'au moins 70 %.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules réfléchissantes présentent une dimension au plus égale à 250 µm, de préférence inférieure à 150 et mieux 100 µm.
- 30 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes présentent une dimension au moins égale à 10 µm.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes présentent une dimension allant de 20 à 50 µm.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules réfléchissantes sont présentes dans la composition à 5 une teneur allant de 0,1 % à 20 % par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 à 15 %.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes se présentent sous forme de plaquettes ou de sphères.

10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes comportent des particules comportant un substrat naturel ou synthétique enrobé au moins partiellement par une couche d'au moins un métal.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le métal 15 est choisi parmi Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr et leurs mélanges ou alliages.

15. Composition selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisée par le fait que le substrat est choisi parmi les substrats monomatière, multi-matériaux, les substrats organiques, les substrats inorganiques, les verres, les céramiques, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates, le 20 mica synthétique et leurs mélanges.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes sont composées au moins en partie par des particules à substrat synthétique enrobé au moins partiellement d'au moins une couche d'au moins un composé métallique, notamment un oxyde métallique.

25 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le substrat synthétique est choisi les substrats monomatière, multi-matériaux, les substrats organiques, les substrats inorganiques, les verres, les céramiques, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates, le mica synthétique, et leurs mélanges.

30 18. Composition selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisée par le fait que le composé métallique est choisi les oxydes de titane, notamment TiO₂, de fer, notamment Fe₂O₃, des oxydes d'étain, le sulfate de baryum et les composés MgF₂, CeF₃,

ZnS, ZnSe, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, SeO₃, SiO, HfO₂, ZrO₂, CeO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ et MoS₂ et leurs mélanges.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le composé métallique est un oxyde de titane, de fer ou d'étain ou un mélange de ceux-ci.

5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes sont composées au moins en partie par des particules formées d'un empilement d'au moins deux couches à indices de réfraction différents, notamment deux couches de polymères.

10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que les particules réfléchissantes sont composées au moins en partie par des particules d'au moins un oxyde métallique.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que l'oxyde métallique est choisi parmi les oxydes de fer et de titane.

15 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de coloration goniochromatique est choisi parmi les agents de coloration à cristaux liquides et les structures multicouche interférentielles.

20 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de coloration goniochromatique comporte une structure multicouche interférentielle, choisie parmi les structures suivantes : Al/SiO₂/Al/SiO₂/Al ; Cr/MgF₂/Al/MgF₂/Cr ; MoS₂/SiO₂/Al/SiO₂/MoS₂ ; Fe₂O₃/SiO₂/Al/SiO₂/Fe₂O₃ ; Fe₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃ ; MoS₂/SiO₂/mica-oxyde/SiO₂/MoS₂ ; Fe₂O₃/SiO₂/ mica-oxyde/SiO₂/Fe₂O₃ ; TiO₂/SiO₂/TiO₂ ; TiO₂/Al₂O₃/TiO₂.

25 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent de coloration goniochromatique est présent en une quantité allant de 0,5 à 60%, de préférence 1 à 20 %, mieux de 2 à 15 % et encore mieux de 2 à 10 % par rapport au poids total de la composition.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une base brillante, cette base présentant une brillance moyenne supérieure à 20.

30 27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait qu'elle comporte une base brillante, de brillance moyenne supérieure à 50.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait qu'elle

comporte une base brillante, de brillance moyenne supérieure à 70.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase huileuse ayant un indice de réfraction compris entre 1,47 et 1,51.

5 30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent de coloration non goniochromatique.

10 31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que l'agent de coloration non goniochromatique est choisi parmi les colorants, les pigments monochromes et les nacres.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend des fibres goniochromatiques.

15 33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous l'une des formes suivantes : sous forme anhydre, sous forme d'une solution huileuse ou aqueuse, d'un gel huileux ou aqueux, d'une émulsion huile dans eau ou eau dans huile, d'une émulsion multiple, d'une dispersion d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules situés à l'interface huile/eau.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un gloss liquide.

20 35. Produit pour le maquillage des lèvres comportant une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 34.

36. Vernis à ongles comportant une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 33.

25 37. Fond de teint comportant une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 33.

38. Mascara comportant une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 33.

30 39. Utilisation d'au moins un agent de coloration goniochromatique en association avec des particules réfléchissantes distinctes de l'agent de coloration goniochromatique pour le maquillage de la peau, des lèvres ou des phanères.

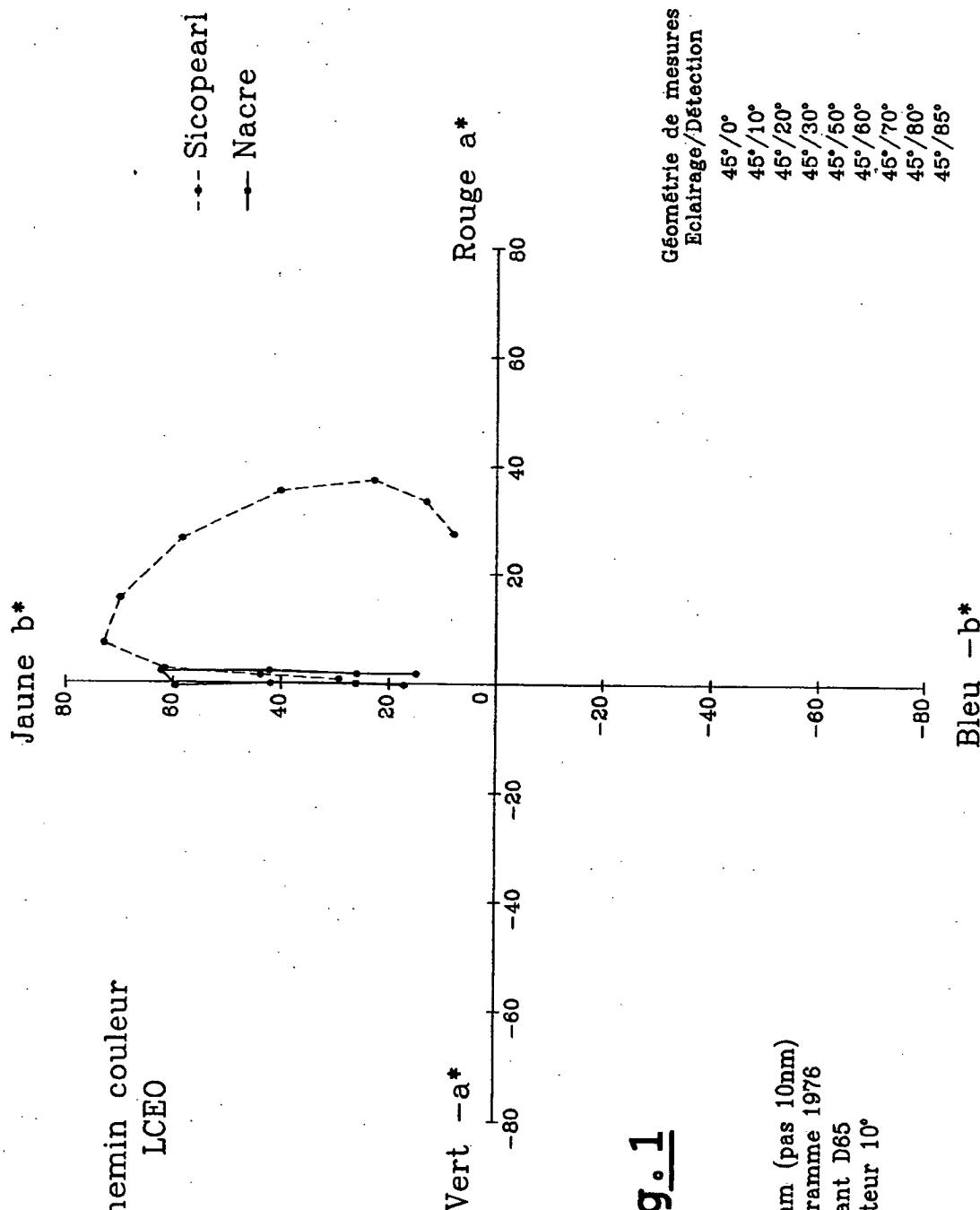
40. Procédé de maquillage d'un support choisi parmi la peau, les lèvres et les phanères, comprenant l'application simultanée ou consécutive sur le support d'au moins un

agent de coloration goniochromatique propre à créer un fond coloré goniochromatique et de particules réfléchissantes propres à créer des points de surbrillance visibles à l'œil nu.

41. Procédé selon la revendication 40, caractérisé en ce que l'agent de coloration goniochromatique et les particules réfléchissantes sont appliquées
5 simultanément sous la forme d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 34.

42. Kit de maquillage d'un support choisi parmi la peau, les lèvres et les phanères, comportant une première et une seconde compositions différentes l'une de l'autre, la première composition comportant au moins des particules réfléchissantes et la
10 seconde composition comportant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique, les première et seconde compositions étant conditionnées de manière séparée, les particules réfléchissantes étant propres à créer, après application des deux compositions sur le support, des points de surbrillance visibles à l'œil nu.

15



2 / 2



Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

RAPPORT DE RECHERCHE

PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 623010

FR 0209246

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	EP 1 195 155 A (L'OREAL) 10 avril 2002 (2002-04-10) * revendications 1,3-7,18-23,32-34,36,38 * * colonne 1, alinéa 1 * * colonne 2, alinéas 10,11 * * colonne 3, ligne 5 - ligne 6 * * colonne 3, alinéas 14-18 * * colonne 5, alinéa 28 * * colonne 6, alinéas 29-32 * * colonne 8, alinéas 37,38,40,41 * * exemples 1-5 *	1-7,11, 13-41	A61K7/027 A61K7/043 A61K7/032		
X,D	EP 0 953 330 A (L'OREAL) 3 novembre 1999 (1999-11-03) * revendications 1,2,6-12,14,19,22-25,30-32,35 * * page 2, alinéas 1-3,11 * * page 4, alinéas 23-25 * * page 5, alinéas 28,31 * * page 7, alinéas 48,49,52 *	1-7,11, 16-33, 35-37, 39-42	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)		
X	WO 00 49995 A (BASF AG ET AL.) 31 août 2000 (2000-08-31) * le document en entier *	1-7, 11-19, 21,22, 25-31, 33,35-41	A61K A61Q		
2		-/-			
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
2 avril 2003		Alvarez Alvarez, C			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 623010
FR 0209246

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	<p>WO 01 51015 A (COLOR ACCESS INC.) 19 juillet 2001 (2001-07-19)</p> <p>* page 2, ligne 3 - ligne 29 * * page 3, ligne 16 - ligne 30 * * page 4, ligne 7 - ligne 13 * * page 5, ligne 11 - ligne 19 * * page 5, ligne 31 - page 6, ligne 7 * * revendications 1-3,6,11,14,15,24,25,27,28; exemple 1 *</p> <p>---</p>	1-12, 16-23, 25-31, 33-35, 39-41	
A	WO 00 75240 A (L'OREAL ET AL.) 14 décembre 2000 (2000-12-14)		
A	WO 98 53011 A (MERCK PATENT GMBH ET AL.) 26 novembre 1998 (1998-11-26)		
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)	
2	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	2 avril 2003	Alvarez Alvarez, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0209246 FA 623010

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-04-2003**.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1195155	A	10-04-2002	FR EP JP US	2814672 A1 1195155 A2 2002154927 A 2002064509 A1	05-04-2002 10-04-2002 28-05-2002 30-05-2002
EP 953330	A	03-11-1999	FR BR EP JP US	2777178 A1 9901615 A 0953330 A2 11322541 A 6451294 B1	15-10-1999 30-05-2000 03-11-1999 24-11-1999 17-09-2002
WO 0049995	A	31-08-2000	DE WO	19907313 A1 0049995 A2	24-08-2000 31-08-2000
WO 0151015	A	19-07-2001	US AU EP WO	6428773 B1 2639301 A 1189586 A2 0151015 A2	06-08-2002 24-07-2001 27-03-2002 19-07-2001
WO 0075240	A	14-12-2000	FR AU WO	2794765 A1 5411700 A 0075240 A1	15-12-2000 28-12-2000 14-12-2000
WO 9853011	A	26-11-1998	DE WO BR EP JP TW	19618569 A1 9853011 A1 9710753 A 0948572 A1 2000517374 T 438866 B	13-11-1997 26-11-1998 14-09-1999 13-10-1999 26-12-2000 07-06-2001